

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-335167

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

H01G 4/008

H01B 1/22

H01G 4/12

H01G 4/30

(21)Application number : 09-143646

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1997

(72)Inventor : NAKAO KEIICHI

(54) GRAVURE ELECTRODE INK AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gravure electrode ink dedicated to gravure printing, wherein low-cost and high-precision printing which is hard to realize with a conventional screen ink is made available, related to an ink for an internal electrode used, when a laminated ceramic capacitor is manufactured.

SOLUTION: In a gravure electrode ink comprising a base metal powder whose main component is nickel, a resin is 1-15 pts.wt. and an organic solvent is 20-150 pts.wt. against a metallic powder 100 pts.wt. while viscosity is 10 poises or less, and an aggregate of 10  $\mu$ m or more is removed. Thus, such a high-speed and high precision printing as could not be attained with a conventional electrode ink for screen printing becomes possible, while enhancing reliability and yield of a laminated ceramics electrode component.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 335167

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H01G 4/008  
H01B 1/22  
H01G 4/12 361  
4/30 311

FI  
H01G 1/01  
H01B 1/22 A  
H01G 4/12 361  
4/30 311 D

審査請求 未請求 請求項の数9

OL

(全7頁)

(21) 出願番号 特願平9-143646

(22) 出願日 平成9年(1997)6月2日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 中尾 恵一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 グラビア電極インキ及びその製造方法及び積層セラミック電子部品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサを製造する際に用いる内部電極用インキにおいて、従来のスクリーンインキでは実現が難しかった低コスト、高精度印刷を可能にするグラビア印刷専用のグラビア電極インキを提供することを目的とする。

【解決手段】 ニッケルを主成分とする卑金属粉末を含んだグラビア電極インキにおいて、金属粉末100重量部に対して、樹脂が1重量部以上15重量部以下、有機溶剤が20重量部以上150重量部以下であり、粘度は10ポイズ以下で、10μm以上の凝集体が除去されていることにより、従来のスクリーン印刷用の電極用インキでは到達できなかったような、高速・高精度印刷を可能にするとともに積層セラミック電子部品の信頼性や歩留まりを高めることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ニッケルを主成分とする卑金属粉末を含んだグラビア電極インキにおいて、金属粉末 100 重量部に対して、樹脂が 1 重量部以上 15 重量部以下、有機溶剤が 20 重量部以上 150 重量部以下であり、粘度は 10 ポイズ以下で、10  $\mu\text{m}$  以上の凝集体が除去されていることを特徴とするグラビア電極インキ。

【請求項 2】 ニッケルを主成分とする卑金属粉末を含んだグラビア電極インキにおいて、金属粉末 100 重量部に対して、樹脂が 1 重量部以上 15 重量部以下、石油系溶剤が 10 重量部以上 50 重量部以下、有機溶剤が 10 重量部以上 100 重量部以下含み、粘度は 10 ポイズ以下で 10  $\mu\text{m}$  以上の凝集体が除去されていることを特徴とするグラビア電極インキ。

【請求項 3】 樹脂の 30% 以上がエチルセルロース樹脂またはブチラル樹脂であり、前記エチルセルロース樹脂の場合はエトキシ基は 48% 以上 49.5% 以下である請求項 1 または 2 記載のグラビア電極インキ。

【請求項 4】 ニッケルを主成分とする卑金属粉末を用いたグラビアインキにおいて、金属粉末 100 重量部に対して、水溶性樹脂が 1 重量部以上 15 重量部以下、純水が 10 重量部以上 150 重量部以下含み、粘度は 10 ポイズ以下で 10  $\mu\text{m}$  以上の凝集体が除去されていることを特徴とするグラビア電極インキ。

【請求項 5】 ニッケルを主成分とする卑金属粉末を含んだグラビア電極インキにおいて、金属粉末 100 重量部に対して、樹脂が 1 重量部以上 15 重量部以下、溶剤が 20 重量部以上 150 重量部以下、可塑剤が 0.5 重量部以上 10 重量部以下であり、粘度は 10 ポイズ以下で、10  $\mu\text{m}$  以上の凝集体が除去されていることを特徴とするグラビア電極インキ。

【請求項 6】 可塑剤は、フタル酸エステル、脂肪族エステル、アルコールエステル、オキシ酸エステル、またはグリセリンである請求項 5 記載のグラビア電極インキ。

【請求項 7】 セル深さが 5  $\mu\text{m}$  以上 30  $\mu\text{m}$  以下の範囲のグラビア版を用いてグラビア印刷するときに、グラビア印刷された電極インキの乾燥後の膜厚は 0.1  $\mu\text{m}$  以上 2  $\mu\text{m}$  以下になるように、グラビア電極インキ中の溶剤分または固形分を設定する請求項 1 から 4 のいずれか 1 つに記載のグラビア電極インキ。

【請求項 8】 請求項 1 から 4 のいずれか 1 つに記載のグラビア電極インキにおいて 1.5  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  以上の圧力で、前記グラビア電極インキをフィルターまたは網またはろ過材を通過させることで、大きさ 10  $\mu\text{m}$  以上の凝集体を除去したことを特徴とするグラビア電極インキの製造方法。

【請求項 9】 ニッケルを主成分とする金属粉末 100 重量部に対して、樹脂が 1 重量部以上 15 重量部以下、溶剤が 20 重量部以上 150 重量部以下であり、粘度は

10 ポイズ以下で、10  $\mu\text{m}$  以上の凝集体が除去されているグラビア電極インキを用いて、10  $\text{m}/\text{分}$  以上の高速でフィルム上もしくはグリーンシート上に内部電極をグラビア印刷で形成し、前記グラビア印刷された内部電極を用いてセラミック生積層体を形成し、所定形状に切断し焼成し外部電極を形成する積層セラミック電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種電子機器に広く用いられる積層セラミックコンデンサ等の内部電極用インキ、特にグラビア印刷用のグラビア電極インキ及びその製造方法及び積層セラミック電子部品の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種のスクリーン印刷用の電極インキとしては、例えば特開平 5-205970 号公報で提案されたニッケル金属粉末を 3 本ロールで混練されたスクリーンインキ用の積層セラミックコンデンサ内部電極用ペーストや、特開平 5-275263 号公報で提案されたパラジウムでコーティングされたパラジウム粉末を用いたスクリーンインキ用の導電性ペーストが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、一般に積層セラミックコンデンサ等の積層セラミック電子部品の製造方法としては、スクリーン印刷により内部電極が印刷形成されていたが、特公平 5-25381 号公報や特公平 8-8200 号公報では、よりコストダウン、高性能化を行うためにグラビア印刷工法が提案されている。また米国特許第 5,101,319 号明細書では、積層セラミックコンデンサ用のグラビア印刷された電極のカレンダー処理について提案されている。以下、積層セラミックコンデンサを主に、内部電極インキについて説明する。

【0004】一方、従来よりスクリーンインキ用の電極インキに関しては、色々な提案がなされている。例えば、特開平 5-55075 号公報ではスクリーン印刷技術用に、酸化ニッケルを含む導体ペーストが提案されており、また特開平 5-90069 号公報では、スクリーン用導電性ペーストにロジンを添加することが特開平 5-226179 号公報では、スクリーン用導体ペーストに鱗片形状粉を用いることがそれぞれ提案されている。また、特開平 5-242724 号公報では、同様に有機リン酸を添加したスクリーン印刷用導電性ペーストが、特開平 5-275263 号公報では、ジルコニア粉末にニッケル等の卑金属をコーティングした、スクリーン印刷用の導電性ペーストが、さらに特開平 5-299288 号公報では、ポリエーテルウレタン樹脂を用いて、内部電極をスクリーン印刷する積層セラミックコンデンサの製造方法が提案されている。

【0005】こうしたスクリーン用電極インキは、従来通り内部電極をスクリーン印刷法で形成する場合には効果があるが、まったく新しいグラビア印刷方法に対しては、当然のことながら転用応用することはできない。

【0006】スクリーン電極インキとグラビア電極インキの違いについて説明する。従来のスクリーン印刷用の電極インキは、高粘度（市販の電極インキで500から2000ポイズ）の印刷時のインキにじみを防止するためにインキのチキソ性（印刷前は粘度が高く、印刷時に粘度が低く、印刷後に粘度が高くなる現象）が必要とされていた。スクリーン印刷において、10ポイズ以下の低粘度インキを用いた場合、インキがスクリーンの網からポトポトとたれてくるため、スクリーン印刷することができない。

【0007】一方グラビア印刷では、インキ粘度が極めて低い（市販されている食品包装材料用のグラビアインキでは、0.5から2ポイズ）必要があり、もしインキ粘度が10ポイズ以上の高粘度になると、インキがグラビア版のセル（グラビア版の表面に形成された微細な穴）から被印刷体へ転移しなくなり印刷不良の原因になる。グラビアインキにチキソ性があると、グラビア版からインキが転写しなくなり、泳ぎ等印刷むらの原因になる。このため、グラビアインキではチキソ性の発生防止が重要である。このようにグラビアインキには従来のスクリーンインキとは逆のものが求められる。

【0008】本発明は、従来のスクリーンインキやその製造方法の延長上では得られない、積層電子部品用のグラビア電極インキとその製造方法を提案するものである。市販のグラビアインキは食品包装材料用のものが大多数であり、電子部品用として、更にセラミック材料と同時に600度以上の高温で焼成される用途に用いることができるものは皆無であった。

【0009】本発明では焼成用のグラビア電極インキを提案することにより、市場から要求されている低コスト、高性能の積層セラミックコンデンサを初めとする積層圧電素子、積層バリスタ等の積層セラミック電子部品用のグラビア電極インキを提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明は、新しくニッケル等を主体とする卑金属内部電極のグラビア電極インキを提案することによって、従来のスクリーン印刷用の電極用インキでは到達できなかったような、高速・高精度印刷を可能にするとともに、インキ中の凝集体を除去し積層セラミックコンデンサの信頼性や歩留まりを更に高めるものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、ニッケルを主成分とする卑金属粉末を含んだグラビア電極インキにおいて、金属粉末100重量部に対して、樹脂が1重量部以上15重量部以下、有機溶剤が2

0重量部以上150重量部以下であり、粘度は10ポイズ以下で、10 $\mu$ m以上の凝集体が除去されていることを特徴とするグラビア電極インキとしたもので、ニッケルを主成分とすることで積層セラミックコンデンサをより安価に製造することができ、本グラビア電極インキを用いることで積層セラミックコンデンサを初めとする積層セラミック電子部品の低コスト化、高信頼性化が可能になるという作用を有する。

【0012】本発明の請求項2に記載の発明は、ニッケルを主成分とする卑金属粉末を含んだグラビア電極インキにおいて、金属粉末100重量部に対して、樹脂が1重量部以上15重量部以下、石油系溶剤が10重量部以上50重量部以下、有機溶剤が10重量部以上100重量部以下含み、粘度は10ポイズ以下で10 $\mu$ m以上の凝集体が除去されていることを特徴とするグラビア電極インキとしたもので、石油系溶剤を添加させることで、グリーンシート上においても高精度なグラビア印刷を行うことができるという作用を有する。

【0013】本発明の請求項3に記載の発明は、樹脂の30%以上がエチルセルロース樹脂またはブチラル樹脂であり、前記エチルセルロース樹脂の場合はエトキシ基は48%以上49.5%以下である請求項1または2記載のグラビア電極インキであり、こうすることでグラビアインキの沈殿、凝集を防ぎながら、転写フィルムやグリーンシートからの印刷塗膜の転写性を高めることができ、積層不良を低減できるという作用を有する。

【0014】本発明の請求項4に記載の発明は、ニッケルを主成分とする卑金属粉末を用いたグラビアインキにおいて、金属粉末100重量部に対して、水溶性樹脂が1重量部以上15重量部以下、純水が10重量部以上150重量部以下含み、粘度は10ポイズ以下で10 $\mu$ m以上の凝集体が除去されていることを特徴とするグラビア電極インキとしたもので、印刷作業における環境や火災、消防法等に対して、より作業環境を改善させられるという作用を有する。

【0015】請求項5に記載の発明は、ニッケルを主成分とする卑金属粉末を含んだグラビア電極インキにおいて、金属粉末100重量部に対して、樹脂が1重量部以上15重量部以下、溶剤が20重量部以上150重量部以下、可塑剤が0.5重量部以上10重量部以下であり、粘度は10ポイズ以下で、10 $\mu$ m以上の凝集体が除去されていることを特徴とするグラビア電極インキとしたもので、印刷されたグラビアインキ塗膜に柔軟性を持たせることで、乾燥後に割れたり剥がれたりしないようにすることができるという作用を有する。

【0016】本発明の請求項6に記載の発明は、可塑剤は、フタル酸エステル、脂肪族エステル、アルコールエステル、オキシ酸エステル、またはグリセリンを用いるものであり、本発明の用途である積層セラミック電子部品の積層性を向上させるとともに、焼成時に層間剥離等

の不良発生を防止することができるという作用を有する。

【0017】本発明の請求項7に記載の発明は、セル深さが $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲のグラビア版を用いてグラビア印刷するときに、グラビア印刷された電極インキの乾燥後の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下になるように、電極インキ中の溶剤分または固形分を設定するものであり、こうすることで、長時間の連続印刷が可能になり、100層以上の高積層が可能になる印刷塗膜を形成することができるという作用を有する。

【0018】本発明の請求項8に記載の発明は、 $1.5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力で、グラビア電極インキをフィルターまたは網またはろ過材を通過させることで、大きさ $10\mu\text{m}$ 以上の凝集体を除去するグラビア電極インキの製造方法であり、ろ過する際に加圧することにより、より生産性、ろ過効率を高めることができるという作用を有する。

【0019】本発明の請求項9に記載の発明は、ニッケルを主成分とする金属粉末100重量部に対して、樹脂が1以上15重量部以下、溶剤が20重量部以上150重量部以下であり、粘度は10ポイズ以下で、 $10\mu\text{m}$ 以上の凝集体が除去されているグラビア電極インキを用いて、 $10\text{m}/\text{分}$ 以上の高速でフィルム上もしくはグリーンシート上に内部電極をグラビア印刷で形成し、前記グラビア印刷された内部電極を用いてセラミック生積層体を形成し、所定形状に切断し焼成し外部電極を形成する積層セラミックコンデンサの製造方法であり、ニッケル微粒子の磁化等による再凝集が発生しても、グラビア版上でインキを高速で攪拌、再分散させることができ、またこのような高速印刷が可能なグラビア電極インキを提供することによって、積層セラミックコンデンサの低コスト化を実現することができるという作用を有する。

【0020】以下、本発明の一実施の形態を説明する。

(実施の形態1) まず、ニッケルグラビア電極インキについて説明する。グラビア印刷装置としては、市販の食品包装材料の印刷用のものを用いた。グラビア印刷用の被印刷体としては、厚み $50\mu\text{m}$ の市販の転写用樹脂フィルムを用い、この上に開発したニッケルグラビア電極インキをグラビア印刷した。

【0021】グラビア印刷インキとしては、市販のニッケル金属粉(粒径 $0.3\mu\text{m}$ )の100重量部を、エチルセルローズ樹脂10重量部、トルエン20重量部、エチルアルコール20重量部よりなるビヒクルに分散させて、粘度2ポイズの低粘度インキを試作し、これを $10\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過し、 $10\mu\text{m}$ 以上の凝集体を除去し、グラビアインキとした。なおグラビア印刷用の版胴(グラビア版)上には、チップサイズ $1.6\text{mm}\times 0.8\text{mm}$ 相当のパターンが、印刷面積 $300\text{mm}\times 300\text{mm}$ の中に、数千個得られるパターンを、3面取り(同じパターンを一周面に3パターン形成するこ

とにより、グラビア版が1回転すると3パターンが印刷されるように)に製版したものを用意した。

【0022】このグラビアインキを用い、前記ベースフィルム上に電極パターンをグラビア印刷した。そして別に用意したセラミック生シートと、特公平5-25381号公報で提案されているように、一種の電極の転写フィルムとして用いて、別に用意したセラミック生シートと交互に転写積層し、積層セラミックコンデンサを試作した。こうして試作された積層セラミックコンデンサの特性を測定したところ、従来のスクリーン印刷で試作したものに比較して、2倍以上の高信頼性(加速試験において)が得られた。

【0023】比較のために、市販のスクリーン印刷用ニッケルスクリーンインキ(同じくニッケル金属粉の粒径 $0.3\mu\text{m}$ )を用いて、同様に樹脂フィルム上に電極をスクリーン印刷し、同様に、別に用意したセラミック生シートと交互に転写積層し、積層セラミックコンデンサを試作した。こうして試作された積層セラミックコンデンサの特性を測定したところ、従来通りの特性(グラビア印刷品の1/5の信頼性)しか得られなかった。

【0024】そこで、前記市販のスクリーンインキの練和度をグランドメーターを用いて評価したところ、 $15\mu\text{m}$ から $25\mu\text{m}$ 程度の凝集体(分散不足の二次凝集体)が観察された。この凝集体が不良原因と考えられたため、開口部 $20\mu\text{m}$ のメッシュ(金属網)を用いて、ろ過することで、 $20\mu\text{m}$ 以上の凝集体を除去した。しかしスクリーンインキの粘度が高いため、濾過効率が低く $1\text{kg}$ をろ過するのに4時間かかった。さらにグラビアインキ同様に $10\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過しようとしたが、粘度が1000ポイズと極めて高いためフィルターが詰まりろ過することはできなかった。

【0025】また転写用樹脂フィルム上にスクリーン印刷された市販のスクリーン電極インキと、グラビア印刷されたグラビア電極インキを用意し、乾燥させた後、そのインキ表面を観察したところ、スクリーン印刷されたものは $10\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の凝集体が観察された。一方のグラビア印刷されたものでは、表面に数 $\mu\text{m}$ 以上の凝集体は観察されず、こうした凝集体の有無が、出来上がった製品の歩留まりを上げ、結果的に高信頼性を達成することができたと予想された。

【0026】(実施の形態2) 次に、厚み $50\mu\text{m}$ の樹脂フィルム上に厚み $4\mu\text{m}$ のセラミックスラリーをコーターで塗布し、これをグリーンシートとした。次にこの上に、グラビア印刷で、実施の形態1で試作した電極インキを印刷した。すると、特公平5-25381号公報で指摘されているように、電極を直接グリーンシート上に印刷すると、グリーンシートの表面のセラミック生シート部分が、膨潤・溶解してしまい実用に耐えなかった。

【0027】そこで、グラビアインキの溶剤成分を検討し、セラミック生シートの膨潤・溶解を防止できるグラビア電極インキを開発した（以下、グリーン用グラビアインキと呼ぶ）。まず、グリーンシートを溶解しない溶剤を約300種類を検討した結果、石油系溶剤が選択できた。そこで、エチルセルロース樹脂10重量部、トルエン20重量部、石油系溶剤20重量部を用いて、ビヒクルを作成し、この中に前記市販のニッケル金属粉（粒径0.3 $\mu$ m）の100重量部を分散させて、粘度2ポイズの低粘度インキを試作し、10 $\mu$ m以上の凝集体を除去し、グラビアインキを試作し前記グリーンシート上に直接グラビア印刷したところ、グリーンシートの膨潤・溶解を防止しながら高精度に印刷できた。

【0028】比較のために、市販のスクリーン印刷用のニッケル電極インキに、前記石油系溶剤を混合し、スクリーン印刷方法でグリーンシートの上に印刷実験した。セラミック生シートの厚みが20 $\mu$ m、15 $\mu$ m、10 $\mu$ mの場合ではグリーンシートを膨潤させることはなかった。しかしセラミック生シートの厚みが7 $\mu$ m、5 $\mu$ m、3 $\mu$ mと薄くなるほど、膨潤が観察された（膨潤の有無は、グリーンシートの裏面から観察した）。またこの膨潤の発生したグリーンシートを用いて積層セラミックコンデンサを試作したところ、ショートが多発し歩留まりが低かった。一方、実施の形態2で試作したグラビア電極インキの場合、セラミック生シートの厚みが7 $\mu$ m、5 $\mu$ m、3 $\mu$ mと薄くなっても、膨潤は観察されず、試作した積層セラミックコンデンサでは95%以上の高歩留まりが得られた。

【0029】このように従来のスクリーン印刷では凹凸したスクリーンを強い圧力でグリーンシート上に押し当てながら電極インキを転写させるために、グリーンシートが傷ついたり、膨潤しかけたグリーンシートにピンホールが発生したりする。一方、グラビア印刷の場合、金属円筒を軽く押し当てるだけなので、例えばグリーンシートが膨潤したとしても、傷ついたりピンホールが発生することは無い。

【0030】（実施の形態3）次に、エチルセルロース樹脂を用いて、薄層印刷が可能なグラビア電極インキについて説明する。特に積層セラミックコンデンサの場合、大容量化に伴い高積層化（内部電極の積層数が200層から500層）すると、内部電極の厚みが問題になる。つまり電極の厚みが2 $\mu$ mの場合に200層で400 $\mu$ m、500層で1000 $\mu$ mにもなり、製品寸法をスペックに入れるのが難しくなる。そこで、薄層印刷を可能にするグラビア電極インキについて説明する。グラビア印刷で薄層化し、更に電極切れ（焼結による断線不良）を防止するには、インキの高分散化とインキの乾燥塗膜の高均一化が必要になる。

【0031】そこで各種のエチルセルロース樹脂を検討した結果、薄層化に伴う電極切れを起こしやすいものと

起こしにくいものがあることが解った。そこで、エチルセルロースの置換度を色々変更したところ、エトキシ基が49%前後のものが、薄層化しても最も電極切れを起こしにくいことが判明した。

【0032】こうして、エトキシ基49%のものを含んだグラビア電極インキを試作し、10 $\mu$ m以上の凝集体を除去し、グリーンシート上に乾燥膜厚2 $\mu$ m（焼成後の膜厚1 $\mu$ m相当）と、1 $\mu$ m（同0.5 $\mu$ m相当）になるようにグラビア印刷し、積層セラミックコンデンサを試作した。積層数を100層、200層、400層としたが、すべて高歩留まりで製造することができた。

【0033】比較のために、同様にエトキシ基47%、51%のものでグラビア印刷用電極インキを試作し、インキ内部に多数のゲル状浮遊物や凝集体が発生し、ここから10 $\mu$ m以上の凝集体を除去することは困難であった。それでもグリーンシート上に乾燥膜厚2 $\mu$ m（焼成後の膜厚1 $\mu$ m相当）と、1 $\mu$ m（同0.5 $\mu$ m相当）になるようにグラビア印刷し、積層セラミックコンデンサを試作したが、電極切れが多発し良品は得られなかった。そこで前記塗膜を観察したところ、エチルセルロースがゲル化したような多数の凝集体が残っていることが観察された。

【0034】以上、石油系溶剤を10%以上40%以下でグラビア電極インキに添加する場合、エトキシ基の含有率は49%前後（48%から49.5%）のものを用いなければならない。エトキシ基が48%未満のもの（特に45%から46.5%）は、石油系溶剤が添加されると、ゲル状になったり沈殿が発生したりして、グリーン用グラビアインキの樹脂としては、不適切であった。またエトキシ基が49.5%以上（特に49.5%から52%）のものも、同様な結果が得られた。

【0035】（実施の形態4）次に、グラビアインキのろ過について説明する。グラビア電極インキは、市販のニッケル金属粉（粒径0.3 $\mu$ m）の100重量部を、ブチラール樹脂10重量部、トルエン20重量部、エチルアルコール20重量部よりなるビヒクルに分散させて、粘度2ポイズの低粘度インキを試作したものをを用いた。これをろ過無し、20 $\mu$ m、10 $\mu$ m、5 $\mu$ m、3 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いてろ過し、これを転写用樹脂フィルムの上に印刷し、これを実施の形態1で説明したように、別に用意したセラミック生シートと交互に500層、転写積層し、積層セラミックコンデンサを試作した。

【0036】出来上がった積層セラミックコンデンサの歩留まりを調べたところ、ろ過無しが一番悪く、次に20 $\mu$ mが悪かった。15 $\mu$ m、10 $\mu$ m、5 $\mu$ m、3 $\mu$ mの歩留まりは高かった。そこで更にセラミック生シートの厚みを5 $\mu$ mと薄くし検討した結果、15 $\mu$ mの歩留まりが一番低く、次に10 $\mu$ m、5 $\mu$ m、3 $\mu$ mの歩留まりが一番高かった。しかし、ろ過処理の手間、歩留

まり、コストを考えると $15\mu\text{m}$ もしくは $10\mu\text{m}$ が適当であった。将来、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のより微細な金属粉が開発され、更に新しい分散化技術が開発された場合は、 $5\mu\text{m}$ や $3\mu\text{m}$ の超高精度ろ過を行うことにより、 $5\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 以下の凝集体を除去することができる。

【0037】またろ過方法は加圧ろ過が適当である。本発明のグラビア電極インキは粘度が低いため、 $1\text{kg}$ ろ過するのも加圧圧力 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ において10分以内であった。なお加圧ろ過圧力は $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上が望ましい。この $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下では、樹脂溶液はろ過できても、グラビア電極インキ中に含まれているニッケル粒子が(いくら高度に分散されていても障害になるためか)、ほとんどフィルターを通過できなかった。圧力は $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上が望ましいが、 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上でろ過するには、設備面の安全対策を行う必要がある。

【0038】一般的な液体のろ過には、ロータにフィルターをセットし、この上にインキを満たして液体の自重でろ過させることが多い。しかし積層電子部品用グラビア電極インキの場合、有機溶剤を用いることも多く、作業環境や生産性の点からこうした手法は用いることができない。加圧手段としては、溶剤の蒸発を防止するため密閉容器にグラビアインキを入れ、エア圧力を加える以外にも、ダイヤフラムポンプ、ギヤポンプ等を用いることができる。こうすることで、インキろ過時の生産性を高められ、より作業を安全に行うことができる。またこのろ過の際、インキの帯電による発火・火災を防止するために、必要な設備や床にはアースを設けることが望ましい。

【0039】このようにグラビアインキの $10\mu\text{m}$ 以上の凝集体を除去することで、積層セラミック電子部品の歩留まりを高められる。

【0040】(実施の形態5)次に本発明のグラビア電極インキのグラビア印刷時での使い方について説明する。グラビア印刷作業中にインキ中の溶剤が蒸発して粘度や固形分が変化することを防止するために、希釈溶剤を必要に応じて適宜添加する、自動粘度調整装置を用いる。このとき、希釈溶剤の主成分は、グラビアインキ中の最も乾燥しやすい溶剤とする。こうすることで、長時間印刷を行っても、電極膜厚の変化を押さえられる。

【0041】またグラビア印刷された電極塗膜の厚みは、 $2\mu\text{m}$ 以下が望ましい。もし $3\mu\text{m}$ 以上の厚みであると、100層以上の高積層した場合、不良の発生原因になる。

【0042】またグラビア印刷時の印刷速度は $10\text{m}/\text{分}$ 、できれば $20\text{m}/\text{分}$ 以上が望ましい。 $10\text{m}/\text{分}$ では、電極中に含まれている金属微粒子に起因する粘度上昇(チキン性)を防止することが難しい。一方、 $20\text{m}/\text{分}$ とすることで、インキがいつもグラビア版の表面で攪拌、再分散されることになり、金属微粒子の再凝集等

に起因する粘度上昇を押さえることができる。

【0043】特に本発明のグラビア電極インキは、積層セラミックコンデンサの低コスト、薄層を目的とするものであり、金属粉末にはニッケル等の卑金属材料を用いる。ニッケルは磁気を帯びやすく、着磁した場合は一層、凝集体を作りやすくなる。このため、本グラビア電極インキで説明するような特殊な仕様のインキ組成やその製造方法が必要となる。

【0044】なお金属粉末の粒径(粒子の直径)やその被表面積の影響も受けるが、ニッケル粒子の粒径が $0.3\mu\text{m}$ の場合、金属粉末100重量部に対して、樹脂が3から7重量部程度が最適値となる。1重量部未満の場合、グラビア印刷されたインキ塗膜の強度が不足し、作業中や保存時に傷ついたり剥がれたりする。また樹脂が150重量部より多くなると、塗膜中の金属粉の充填密度が低くなり、電極切れの不良が発生しやすい。

【0045】またグラビアインキ中の溶剤量は、金属粉末100重量部に対して、20重量部以上150重量部以下が望ましい。樹脂の粘度にも影響を受けるが、20重量部未満の場合、インキ粘度が高くなると同時に乾燥が速くなりすぎ、グラビア版の上に乾燥インキが付着し汚れの原因になる。また溶剤量が150重量部以上になると、インキの乾燥時間が長くなるため乾燥炉長を長くしたり、乾燥温度を上げる必要がでる。しかしこうすると熱でグリーンシートや転写フィルムが伸びてしまい印刷パターン精度が悪くなることもある。

【0046】また樹脂としては、エチルセルロース、ブチラール樹脂を単独であるいは、全樹脂量の30%以上含むことが望ましい。こうすることで、金属粉体の分散を高め、インキ沈殿を防ぐことができる。また焼成工程での不良も低減できる。

【0047】また有機溶剤の代わりに純水を含むグラビア電極インキも可能である。この場合、純水が15重量部以上150重量部以下とすることで、インキ乾燥性やインキの表面張力を低下させるために、イソプロピルアルコール等のアルコールや、エチレングリコール等の溶剤を更に添加することもできる。この場合の樹脂には、ポリビニルアルコールやメチルセルロース、ポリエチレングリコール、アクリル樹脂等の水溶性樹脂を用いることができる。この場合も、樹脂が少なすぎるとインキの付着強度が低下し、樹脂が多すぎると焼成時の電極切れが発生しやすいため、金属粉末100重量部に対して、水溶性樹脂が1重量部以上15重量部以下が望ましい。

【0048】また本発明で提案するグラビア電極インキは、グラビア版の表面のセル(版上に形成されたインキ受容用の細かい窪み)の深さが $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲で用いることが望ましい、この範囲においてグラビア印刷された電極インキの乾燥後の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下になるように、電極インキ中の溶剤分または固形分がインキ組成を決定したり、印刷途中に自動



粘度調整装置を導入することで、グラビア電極インキの長時間の印刷安定性を向上できる。

【0049】また本発明で提案するグラビア電極インキには、可塑性を添加することもできる。可塑剤としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル等のフタル酸エステルを用いることができる。またオレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アチピン酸ジブチル、アジピン酸ジ $n$ ヘキシル、アジピン酸ジ2エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族エステル、あるいはジエチレングリコールジメンゾエート、トリエチレングリコールエチルブチラート等のアルコールエステル、アセチルリシノール酸ブチル、アセチルクエン酸トリブチル等のオキシ酸エステル、グリセリンや、エチ

レングリコールを用いることができる。このような可塑剤の添加は従来のスクリーン電極インキでは行われなかったが、グラビア電極インキの場合、特に印刷後の膜厚が薄くなった場合の、塗膜の柔軟性向上や応力緩和のために添加することが効果的である。また添加量としては、金属粒子100重量部に対して、可塑剤は0.5重量部以上10重量部以下が望ましい。可塑剤が0.5重量部未満の時は添加の効果が得られない。10重量部より多い場合は、グラビア印刷後の塗膜の表面がベタベタして、汚れが付着しやすくなり不良原因になる。

#### 【0050】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、グラビア印刷可能な高性能グラビア電極インキを作成でき、これを用いることで積層セラミックコンデンサ等の積層セラミック電子部品を低コスト、高歩留まり、高信頼で得られる。